

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-239607

(43)公開日 平成4年(1992)8月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
B 29 B 9/02  
C 08 G 63/88  
C 08 J 7/00  
// B 29 K 67:00

識別記号 庁内整理番号  
7722-4 F  
7211-4 J  
Z 7258-4 F

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平3-6614  
(22)出願日 平成3年(1991)1月23日

(71)出願人 000005887  
三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
(72)発明者 山本一人  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72)発明者 新美宏二  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72)発明者 富田久仁男  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎(外1名)

(54)【発明の名称】 ポリエチレンナフタレートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、耐ブロッキング性を向上させるとともに、成形原料として安定して供給しうるようにしたポリエチレンナフタレートの製造方法を提供することを目的としている。

【構成】 2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールを含むヒドロキシ化合物とを、液相において重縮合させて、ポリエチレンナフタレートを製造し、次いで、該ポリエチレンナフタレートをチップに成形した後、該チップに剪断処理を施すことによってチップ表面を粗面化するポリエチレンナフタレートの製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールを含むヒドロキシ化合物とを、液相において重縮合させて、ポリエチレンナフタレートを製造し、次いで、該液相重縮合によって得られたポリエチレンナフタレートをチップに成形した後、該ポリエチレンナフタレートからなるチップに、剪断処理を施すことによってチップ表面を粗面化することを特徴とするポリエチレンナフタレートの製造方法。

【請求項2】重縮合させて得られるポリエチレンナフタレートの極限粘度 [ $\eta$ ] が0.30～0.80 dl/gであることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレンナフタレートの製造方法。

【請求項3】前記剪断処理を施す前のチップの表面粗度を  $R_a \mu m$  とし、剪断処理を施した後のチップの表面粗度を  $R_a' \mu m$  とするとき、 $R_a' - R_a$  が0.2  $\mu m$  以上となるようにチップ表面を粗面化することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリエチレンナフタレートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ポリエチレンナフタレートの製造方法に関し、さらに詳しくは、液相重縮合によって得られるポリエチレンナフタレートのチップに、剪断処理を施してチップ表面を粗面化して、チップの耐ブロッキング性を向上させるとともに、成形原料として安定して供給しうるようにしたポリエチレンナフタレートの製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】ポリエチレンナフタレートは、透明性に優れ、ガスバリヤ性に優れるとともに、機械強度にも優れるため、ボトル材料などとして広く利用されている。

【0003】ところで、このようなポリエチレンナフタレートは、通常、成形時にチップとして供給するが、液相重縮合によって得られるポリエチレンナフタレートでは、結晶化度が低いためなどの理由によってチップ同士がくつついたりしてブロッキングしやすい。このため、原料チップの供給安定性が低下して食い込み不良を起こしたり、気泡を巻き込んだりして成形が困難であった。

【0004】このような問題点を解消するため、従来、液相重縮合によって得られた原料ポリエチレンナフタレートは、加熱冷却して予備結晶化した後に、さらに固相重縮合を行ない、ポリエチレンナフタレートの結晶化度を上げることによって、ブロッキングしにくいチップを製造して用いていた。

【0005】しかしながら、上記のような方法では、予備結晶化工程と固相重縮合工程とを含み、該固相重縮合工程は長時間を有するため製造コストが高くなる傾向にある。

2

【0006】また、これとは別にたとえば、流動滑剤を添加したり、押出機供給口に原料供給を安定させるためのフィーダーを付けるなどの手段によって対処する場合もある。しかしながら、このような手段では、前者においては、流動滑剤の添加により成形品の透明性が低下したり、また、後者においては、装置が大きくなってしまい、工業生産上好ましくない。

## 【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、成形時に原料チップとして安定して供給しうるポリエチレンナフタレートを、低コストで製造しうるポリエチレンナフタレートの製造方法を提供することを目的としている。

## 【0008】

【発明の概要】本発明に係るポリエチレンナフタレートの製造方法は、2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールを含むヒドロキシ化合物とを、液相において重縮合させて、通常極限粘度 [ $\eta$ ] が0.30～0.80 dl/g であるポリエチレン

ナフタレートを製造し、次いで、該液相重縮合工程で得られたポリエチレンナフタレートをチップに成形した後、該ポリエチレンナフタレートからなるチップに、剪断処理を施すことによってチップ表面を粗面化することを特徴としている。

## 【0009】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るポリエチレンナフタレートの製造方法について具体的に説明する。

【0010】本発明においては、まず、2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールを含むヒドロキシ化合物とを、液相において重縮合させることによってポリエチレンナフタレートを製造する。重縮合に際しては、得られるポリエチレンナフタレートにおいて、エチレン-2,6-ナフタレートからなる構成単位が、60モル%以上、好ましくは80モル%、さらに好ましくは90モル%の量で含有されるように、2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールとを用いることが望ましい。

【0011】本発明では、2,6-ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸および/またはエチレングリコール以外のヒドロキシ化合物を、40モル%未満の量で用いてもよい。

【0012】このような2,6-ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルボンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジプロムテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサン

3

ジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環族ジカルボン酸、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸などを用いることができる。

【0013】エチレングリコール以外のヒドロキシ化合物としては、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、p-キシレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、p,p-ジフェノキシスルホン、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(p-β-ヒドロキシエトキシフェノール)プロパン、ポリアルキレングリコール、p-フェニレンビス(ジメチルシロキサン)、グリセリンなどを用いることができる。

【0014】また、ヒドロキシ化合物として、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物を少量、たとえば2モル%以下の量で用いてよい。

【0015】さらに、ベンゾイル安息香酸、ジフェニルスルホンモノカルボン酸、ステアリン酸、メトキシポリエチレングリコール、フェノキシポリエチレングリコールなどの単官能化合物を、少量たとえば2モル%以下の量で用いてよい。

【0016】本発明において、このような液相重縮合工程は、具体的には、エステル化反応工程と重縮合反応工程とからなり、たとえば、上記のような2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールを含むヒドロキシ化合物とを用いて、具体的には、以下のようにして行われる。

【0017】重縮合反応は、触媒の存在下に実施される。このような触媒としては、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-ブトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモニウムなどのアンチモン触媒およびチタニウムテトラブトキシドなどのチタン触媒を用いることができる。

【0018】これらの触媒の中では、二酸化ゲルマニウム化合物が好ましく用いられる。また反応は、安定剤の共存下に行ってよい。このような安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリp-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアシドホスフェート、イソプロピルアシドホスフェート、ブチルアシドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノ

50

4

ブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が用いられる。

【0019】これらの触媒および安定剤は、エステル化反応工程において用いてもよいし、液相重縮合工程における第1段目の重縮合反応器に供給してもよい。

【0020】ジカルボン酸と、ジカルボン酸1モルに対して1.02～1.4モル好ましくは1.03～1.3モルのヒドロキシ化合物とからなる混合物からジカルボン酸のヒドロキシ化合物スラリーを形成させる。該スラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した装置を用いてヒドロキシ化合物が還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら実施される。エステル化反応を行う際の反応条件は、第1段目のエステル化反応の温度が通常210～250℃好ましくは210～250℃であり、圧力が通常0.2～3kg/cm<sup>2</sup>好ましくは、0.5～2kg/cm<sup>2</sup>Gであり、また最終段目のエステル化反応の温度が通常220～260℃好ましくは240～260℃であり、圧力が通常0～1.5kg/cm<sup>2</sup>好ましくは、0～1.3kg/cm<sup>2</sup>Gである。したがって、エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までのエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。たとえば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の温度は通常215～255℃好ましくは235～255℃であり、圧力は通常0～2kg/cm<sup>2</sup>好ましくは0.2～1.5kg/cm<sup>2</sup>Gである。これらのエステル化反応の反応率は、それぞれの段階においては、とくに制限はないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇の度合が滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化工程により低次縮合物が得られ、該低次縮合物の数平均分子量は、通常、500～5000である。

【0021】このようにして得られた低次縮合物は、次の液相重縮合工程の重縮合反応器に連続的に供給される。重縮合反応の反応条件は、第1段目の重縮合の反応温度が、通常、240～290℃好ましくは240～270℃さらに好ましくは250～270℃であり、圧力が通常500～20Torr好ましくは200～30Torrであり、また最終段目の重縮合反応の温度が通常250～300℃好ましくは260～290℃であり、圧力が通常、10～0.1Torr好ましくは、5～0.5Torrである。

【0022】重縮合反応を2段階で実施する場合には、

第1段目および第2段目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までの重縮合反応の反応条件は上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。たとえば、重縮合反応が3段階で実施される場合には、第2段目の重縮合反応の反応温度は通常250～290℃好ましくは250～280℃さらに好ましくは260～280℃であり、圧力は通常、50～2Tor好ましくは40～5Torrである。

【0023】これらの各重縮合反応工程において到達される極限粘度[η]はとくに制限はないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましい。

【0024】上記のような液相重縮合工程において、前記エステル化反応は、以下のような塩基性化合物の共存下に行なうことができる。このような塩基性化合物としては、トリメチルアミン、トリn-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの第4級アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0025】これらの塩基性化合物を添加する方法は、とくに限定されず、エステル化反応器のすべてに添加してもよいし、第1段目あるいは第2段目以降の特定の反応器に添加してもよい。

【0026】上記のような塩基性化合物を用いると、得られるポリエチレンテレフタレートを形成する主鎖中ににおいて、ジオキシエチレンテレフタレート成分単位の存在量を比較的の低水準に保持できる。

【0027】上記のようなポリエチレンナフタレートの液相重縮合において、最終段目の重縮合反応器から得られるポリエチレンナフタレートの極限粘度[η]は、通常0.2～0.8dl/g好ましくは0.3～0.7dl/gである。

【0028】なお、上記の極限粘度[η]は、以下のようにして求める。ポリエチレンナフタレートを、o-クロロフェノールに、1g/100mlの濃度で溶解し、25℃でウベローデ型毛細管粘度計を用いて溶液粘度の測定を行い、その後、o-クロロフェノールを徐々に添加して、低濃度側の溶液粘度を測定し、0%濃度に外挿して極限粘度[η]を求める。

【0029】また、ガラス転移温度は通常80～130℃、好ましくは100～120℃であることが望ましい。上記のような液相重縮合によって得られたポリエチレンナフタレートを、冷却してチップを作製する。

【0030】本発明では、上記のよして得られるポリエチレンテレフタレートからなるチップに、剪断処理を施すことによってチップ表面を粗面化する。このような剪断処理は、たとえば上記チップ表面に剪断応力を加

ることによって行なうことができる。チップ表面に剪断応力を加えるには、たとえば複数のチップが互いにこすれ合うようにしてチップを攪拌すればよい。

【0031】このような目的で用いられる攪拌装置は、チップに剪断応力を与え得るものであれば、特に限定されるものではなく、たとえば、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラー・ブレンダーなどが挙げられる。

【0032】剪断処理時間は、通常、3～20分である。上記のように剪断処理されたポリエチレンナフタレートチップは、チップ表面が粗面化されている。粗面化の度合は、JIS B 0601-1982に準じて測定した表面粗度Raを指標とする。

【0033】具体的には、以下のとおりにして表面粗度Raを求める。実施例1に記載した方法に従って、チップに所定時間にわたって剪断を付加した後、表面粗度をJIS B 0601-1982に記載されている方法に準拠して求めた。測定には、ミツトヨ製サーフテスト401表面粗度計を用い、23℃、50%の恒温恒温室

20 内で測定し、レンジを25μm、λcを0.25mmとし、測定値は、3回の測定値の平均値でもって示した。

【0034】剪断処理は、剪断処理を施す前のチップの表面粗度をRa μmとし、剪断処理を施した後のチップの表面粗度をRa' μmとするとき、Ra' - Raが0.2μm以上となるように施すことが好ましい。

【0035】本発明では、上記のようにチップを粗面化することによって、剪断処理後に行なうチップの乾燥工程などにおいて、チップ同士が互にくつきにくくなり、プロッキングを起こしにくくなる。

【0036】上記のように、チップに剪断処理を施すことによって、チップ表面が粗面化されるとともに、チップ表面は結晶化されるという効果も有する。本発明では、上記のように表面が粗面化されたチップを、減圧下に150℃以上の温度で乾燥することが好ましい。

【0037】上記のよして得られるポリエチレンナフタレートチップは、耐プロッキング性に優れている。

【0038】  
【発明の効果】本発明に係る製造方法によって得られるポリエチレンナフタレートは、原料としてチップで供給する際に、チップ同士がくついたりすることがなく、安定して成形機などに供給することができる。

【0039】本発明の製造方法では、従来のような予備結晶化工程により、結晶化度を上げる工程を含まないにも拘らず、チップにしたときにプロッキングを起こしにくいポリエチレンナフタレートが得られる。このため、成形材料として供給する際、気泡が入りにくく、供給安定性に優れ、食い込みがよい。また、固相重縮合をさせなくとも、上記のような成形特性が得られるので、経済性にも優れている。

【0040】以下、本発明を実施例により説明するが、

7

本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0041】

【実施例1】2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールとからエステル化工程、重縮合反応を経て下記の物性を持つポリエチレンナフタレート樹脂を15kg得た。ガラス転移点( $T_g$ )は118℃、融点( $T_m$ )は267℃、昇温結晶化温度( $T_c$ )は215℃であった。

【0042】上記のようにして得られたポリエチレンナフタレートは、極限粘度 $[\eta]$ が0.55dl/gであった。このポリエチレンナフタレートをチップにして、該チップ5kgずつを、ヘンシェルタイブミキサー(容量9リットル、三井三池製作所(株)製;型式FM10B)に入れ、標準タイプの羽根を用いて、回転数1480rpmで、10分間、攪拌して剪断処理を施した。この時のチップの $R_a' - R_a = 0.34\mu\text{m}$ であった。 $R_a =$

8

0.14 $\mu\text{m}$ であった。

【0043】処理後のチップを、真空中で150℃で乾燥し、サンプルとした。サンプルを名機製作所(株)製、名機M-70Bに供給し、中心部の厚さが5mmの1.5リットル炭酸ボトル用プリフォームを樹脂温度300~310℃で成形し、プリフォーム中に気泡を含んだ成形品の発生率を調べた。

【0044】プリフォームは連続して成形し、合計300本作ったが、気泡を含んだプリフォームは合計4本で発生率は1.3%であった。

【0045】

【比較例1】剪断処理を施さない以外は、実施例1と同様にしてチップを得た。このチップを150℃の真空中に於いて乾燥し、300本中の気泡の発生したプリフォームの数を調べた。気泡の発生したプリフォームは、合計91本で発生率は3.0%であった。